

PCT/JP 2004/004146

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

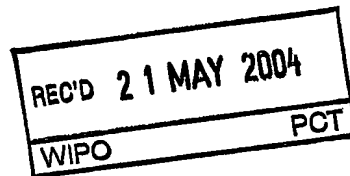
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 2 9 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 6 2 9 5]

出 願 人 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

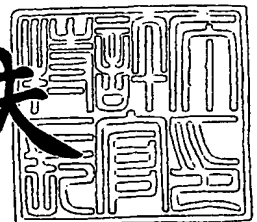


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 6 6 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-329

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 65/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
 会社内

 【氏名】 澤口 太一

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033684

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、ヒンダードアミン化合物が、(1) 5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した400nmの光線透過率が90%以上であり、かつ(2) 分子量が1500以上のものである樹脂組成物。

【請求項 2】 ヒンダードアミン化合物が、重合体である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物を成形して成る透明成形体

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は樹脂組成物及び透明成形体に関し、更に詳しくは、脂環式構造重合体とヒンダードアミン化合物を含有する樹脂組成物及び青色レーザー照射に対して良好な透明性を維持する透明成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、光記録媒体として、赤色半導体レーザーを用いた高密度の記録再生が可能な有機色素系光学記録媒体(DVD-R)が実用化されている。こうした光記録媒体は、通常、レーザー光に対して透過性の樹脂基板の表面に、少なくとも記録層と金属反射層とが積層されている。

透明性に優れた樹脂の一つとして、脂環構造含有重合体が知られている。この脂環構造含有重合体は、光記録媒体に限らず、光学レンズ、プリズム、導光板などの光学部品の製造に供されている。光学部品に求められる透明性は年々高まり、更に高温、高湿、光照射などの悪条件下でも透明性を維持する環境安定性が求められている。こうした要求に応えるため、脂環式構造含有重合体含リン化合物、ヒンダードアミン化合物、ヒンダードフェノール化合物などの光安定剤を添

加することが提案されている（特開平7-216152号公報、特開平9-268250号公報、特開2001-139756）。

近年、発振波長の短い半導体レーザー（波長350nm～530nmの青色レーザー）の開発が進められ、より短波長のレーザー発振が可能になるに従い、光記録媒体は、更により一層の高密度化が検討されている。このため、更に短波長のレーザーで記録再生可能な光学記録媒体が求められている。

【特許文献1】

特開平7-216152号公報

【特許文献2】

特開平9-268250号公報

【特許文献3】

特開2001-139756

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかる従来技術の下、本発明者が、上記公報に記載された光安定剤を脂環式構造含有重合体に配合して得られた樹脂組成物を用いて透明成形体を製造したところ、波長350nm～530nmの青色レーザーのような短波長光線を大量に照射すると、照射時間が短くても成形体表面にアブレーションを生じる場合のあることが判った。更に、照射量を減らして、照射時間を長くすると、成形体に白濁を生じる場合のあることが判った。

そして本発明者は、特定の光線透過率と分子量を有するヒンダードアミン化合物を用いれば、青色レーザーのような短波長光線照射に対して、安定した透明性を維持できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、ヒンダードアミン化合物が、（1）5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した400nmの光線透過率が90%以上であり、かつ（2）分子量が1500以上のものである樹脂組成物が提

供され、また、当該樹脂組成物を成形して成る透明成形体が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる脂環構造含有重合体は、主鎖及び／又は側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

重合体の脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性、及び成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。

本発明に使用する脂環構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。

脂環式構造含有重合体としては、ノルボルネン系重合体、単環シクロアルケンの重合体、ビニルシクロアルカンの重合体などが挙げられる。

ノルボルネン系重合体には、ノルボルネン系単量体の開環重合体；ノルボルネン系単量体の付加重合体やノルボルネン系単量体とエチレンなどのオレフィンとの付加共重合体；などが挙げられる。

単環シクロアルケンの重合体は、単環シクロアルケン単量体又は脂環式共役ジエン単量体を付加（共）重合し、必要に応じてそれらの不飽和結合部分を水素化することによって得ることができる。

ビニルシクロアルカンの重合体は、ビニルシクロアルカンの重合体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との（共）重合体；ビニルシクロアルケンと必要に応じてこれと共重合可能な他の単量体（但し、ビニルシクロアルカンを除く）との（共）重合体の不飽和結合部分の水素化物；芳香族ビニル化合物と必要に応じてこれと共重合可能な他の単量体との（共）重合体の芳香環及びオレフィン性不飽和結合部分の水素化物；である。

これらの中で、ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体及びその水素化物が

好ましい。

【0006】

なお、本発明において、ノルボルネン系単量体、単環シクロアルケン、脂環式共役ジエン、ビニルシクロアルケン及びビニルシクロアルケンを「脂環式構造含有単量体」と称することがある。

【0007】

脂環式構造含有単量体としては、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）及びその誘導体、トリシクロ〔4. 3. 0. 1², 5〕デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1², 5〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², 5〕ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², 5〕ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², 5〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7. 4. 0. 1¹0, 1³. 0², 7〕トリデカ-2, 4, 6-1¹-テトラエン（別名：1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔8. 4. 0. 1¹1, 1⁴. 0², 8〕テトラデカ-3, 5, 7, 1²-1¹-テトラエン（別名：1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 1⁰, 1⁰a-ヘキサヒドロアントラセン）、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）及びその誘導体、

【0008】

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、などの単環シクロアルケン；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの脂環式共役ジエン；ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどのビニルシクロアルケンや、ビニルシクロペンタン、2-メチル-4-ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタンなどのビニルシクロアルカンを含むビニル脂環式炭化水素などが挙げられる。

【0009】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベン

ゼン、ビニルナフタレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

上記脂環式構造含有単量体及び芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせても用いることができる。

【0010】

これらの単量体と付加重合可能なその他の単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどの鎖状オレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用できる。

【0011】

上記脂環式構造含有重合体は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、酸無水物基などの極性基を含有していてもよい。

【0012】

脂環式構造含有重合体の重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法に格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0013】

上記ノルボルネン系単量体及び単環シクロアルケンの開環重合は、開環重合触媒として、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用い、通常、溶媒中で温度 -50°C ～ 100°C 、圧力 $0\sim 5\text{ MPa}$ で行う。

ノルボルネン系単量体及び単環シクロアルケン、又は、これらと共重合可能な単量体との付加共重合は、例えば、単量体成分を、チタン、ジルコニウム、又はバナジウム化合物と助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で、通常、温度 -50°C ～ 100°C 、圧力 $0\sim 5\text{ MPa}$ で行う。

【0014】

芳香族ビニル化合物、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンの重合反応は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の方法のいずれでもよいが、カチオン重合では重合体の分子量が小さくなり、ラジカル重合では分子量分布が広がって成形体の機械的強度が低下する傾向があるので、アニオン重合が好ましい。また、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれでもよい。これらの重合体の中では芳香族ビニル化合物単独重合体、芳香族ビニル化合物単位を50重量%以上含有するランダム及びブロック共重合体の水素化物が好ましい。水素化スチレン単独重合体は、アイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのいずれでも良い。

【0015】

芳香族ビニル化合物、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンのアニオン重合は、具体的には有機溶媒中で、重合触媒としてn-ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタンなどの有機アルカリ金属を使用する。機械的強度や耐熱性の確保などの目的で、分子量分布の狭い重合体を得るためにジブチルエーテル、トリエチルアミンなどのルイス塩基を添加する。

上記有機溶媒は炭化水素系溶媒が好ましく、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。有機溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常1～40重量%、好ましくは10～30重量%になる量である。

アニオン重合反応は、通常-70～150℃、好ましくは-50～120℃で、通常0.01～20時間、好ましくは0.1～10時間の反応である。

【0016】

脂環式共役ジエンの重合は、例えば特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に記載された公知の方法によって行うことができる。

【0017】

上記脂環式構造含有重合体の重合転化率は、通常95重量%以上、好ましくは

97重量%以上、より好ましくは99重量%以上である。重合転化率を高くすることにより放出有機物量の少ない成形体を得られる。

【0018】

上記脂環式構造含有重合体は、重合反応後に環や主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより、得られる成形体の放出有機物量がより少なくなる。水素化された脂環式構造含有重合体中の全炭素-炭素結合数に対する炭素-炭素二重結合数の割合は、通常0.15重量%以下、好ましくは0.07重量%以下、より好ましくは0.02重量%以下である。二重結合の割合を少なくする程、放出有機物量の少ない成形体を得られる。

【0019】

水素化反応は、水素化する重合体の種類により、反応温度、水素分圧、反応時間及び反応溶液濃度を適宜に最適な範囲に設定する。水素化反応においては、水素化触媒を重合体100重量部あたり0.01～50重量部用いて、反応温度25～300℃、水素分圧0.5～10MPaにて反応時間0.5～20時間反応させる。

水素化触媒としては、例えば、ニッケル、コバルトなどの金属化合物と有機アルミニウムや有機リチウムと組み合わせてなる均一系触媒が好ましい。必要に応じて活性炭、ケイソウ土、マグネシアなどの担体を用いる。水素化触媒の使用量は、触媒成分が水素化対象重合体100重量部当たり、通常0.03～50重量部となる量である。

【0020】

水素化された脂環式構造含有重合体は、水素化反応溶液を濾過して水素添加触媒を濾別した溶液から溶媒などを除去することにより回収される。溶媒などを除去する方法としては、凝固法や直接乾燥法などが挙げられる。

【0021】

凝固法は、重合体溶液を重合体の貧溶媒と混合することにより、重合体を析出させる方法であり、貧溶媒としては、たとえばエチルアルコール、n-プロピルアルコールもしくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトンもしくはメチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルなどの

エステル類などの極性溶媒を挙げることができる。凝固して固液分離した後、小塊状の重合体（クラム）は加熱乾燥して溶媒を除去する。

直接乾燥法は、重合体溶液を減圧下で加熱して溶媒を除去する方法である。この方法は、遠心薄膜連続蒸発乾燥機、掻面熱交換型連続反応器型乾燥機、高粘度リアクタ装置などの公知の装置を用いて行うことができる。真空度や温度はその装置によって適宜選択することができる。

【0022】

放出水分量や放出有機物量のような揮発成分の少ない成形品を得るために、重合体の揮発成分含有量を0.5重量%以下にするのが好ましい。ここで揮発成分含有量は、示差熱重量測定装置（セイコー・インスツルメンツ社製、「TG/D TA200」）を用いて、30℃から350℃まで10℃/分で加熱したときに揮発する成分の量である。揮発成分の低減方法は特に制限されないが、例えば、上述した凝固法や直接乾燥法によって重合体溶液から溶媒と同時に他の放出水分量や放出有機物を除去する方法の他、スチームストリッピング法、減圧ストリッピング法、窒素ストリッピング法などによる方法が挙げられる。特に、凝固法と直接乾燥法は生産性に優れ好ましい。

【0023】

脂環式構造含有重合体は凝固や直接乾燥により溶媒を除去した後、更に減圧下で加熱して乾燥することにより、放出水分量及び放出有機物量のより少ない成形品が得られる。乾燥の際の圧力は、通常10kPa以下、好ましくは3kPa以下で、加熱温度は、通常260℃以上、好ましくは280℃以上である。

【0024】

本発明で用いる重合体は、そのガラス転移温度（以下、 T_g ということがある。ブロック共重合体で T_g が2個以上あるものは高い値の方を指す。）が、通常60～200℃、好ましくは70～180℃、特に好ましくは90～160℃のものである。 T_g が低すぎると耐熱性が低下する傾向がある。 T_g が高すぎると加工性が悪くなる傾向がある。ここで T_g は示差走査熱量計を用いて測定した値である。

【0025】

重合体の分子量は、特に制限されないが、本発明に用いる重合体がブロック共重合体である場合は、ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) が、50,000~300,000、好ましくは55,000~200,000、特に好ましくは60,000~150,000である。ランダム共重合体あるいは単独重合体である場合は、重量平均分子量 (M_w) は、通常5,000~500,000、好ましくは10,000~200,000である。 M_w が小さ過ぎる場合には、機械的強度が十分でなくなり、大きすぎる場合には成形時間が長くなり重合体の熱分解を起こしやすくなり、有機物放出量が増加する傾向になる。

重合体は、その分子量分布が、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) による表記で、通常2.0以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.2以下である。 M_w/M_n がこの範囲にあると、機械強度と耐熱性が高度にバランスされる。

【0026】

本発明の樹脂組成物に用いられるヒンダードアミン化合物は、(1) 5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した400nmの光線透過率（以下、単に光線透過率という）が90%以上であり、かつ(2) 分子量が1500以上、好ましくは1,500~10,000、より好ましくは1,500~5,000のものである。光線透過率と分子量とが、上述の範囲内にあると、青色レーザー光に対しても良好な透明性が安定して得られる。

尚、ヒンダードアミン化合物が重合体である場合、分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法により測定した数平均分子量を意味する。

【0027】

本発明に用いられる好適なヒンダードアミン化合物は、窒素原子に隣接する2つの炭素原子の双方にそれぞれ置換基が結合したピペリジン環を複数含有するものであり、特に好ましくは窒素原子に隣接する炭素原子に結合する置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が、好ましくは双方の炭素原子のそれぞれにメチル基が結合しているものが最も好ましい。

【0028】

ヒンダードアミン化合物の例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-アミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-5-トリアジン-2, 4-ジイル) { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} -ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] などのピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量ヒンダードアミン化合物；

【0029】

コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量ヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

これらのうち、特に好適なヒンダードアミン化合物は、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] である。

【0030】

ヒンダードアミン化合物は、同一の化学式や名称で表されるものであっても、

光線透過率が異なる場合があり、重合体では、数平均分子量が異なる場合がある。光線透過率を高めるためには純度を上げる必要があり、数平均分子量を上げるためには触媒、反応温度、反応時間を調整する必要がある。

例えば、後述の実施例に具体的に示す通り、市販されている分子量が2000以上のポリ〔 {6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} 〕には、光線透過率が90%未満のものと、95%のものがある。

【0031】

本発明の樹脂組成物におけるヒンダードアミン化合物の量は、脂環構造含有重合体100重量部に対して、通常0.01~1.5重量部、好ましくは0.03~1.0重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。ヒンダードアミン化合物の量がこの範囲にないと、十分な効果が得られない。

【0032】

本発明の樹脂組成物には、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の主鎖水素化物(=スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体〔SEBS〕)やスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物(=スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体〔SEPS〕)などの他の重合体成分を添加するのが好ましい。また、他の重合体成分を添加すると、高温高湿下において白濁しにくくなり、コーティング剤等との密着性が高くなり、平滑性も高くなるので好ましい。このような他の重合体成分は金属含量が50ppm以下であることが好ましく、30ppm以下であることが特に好ましい。他の重合体成分の量は、脂環構造含有重合体100重量部に対して、通常0.05~70重量部、好ましくは0.1~50重量部である。

【0033】

本発明の樹脂組成物には、機械的性質を向上させる目的で、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、金属フレーク、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックファイバー、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイ

バー、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの充填材を、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0034】

更に、本発明の樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲で、公知の他の酸化防止剤、難燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、可塑剤、着色剤、滑剤、シリコンオイル、発泡剤、界面活性剤、離型剤などの添加剤を配合することもできる。

【0035】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを混練りすることによりペレット状の樹脂組成物を得る方法；脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを適当な溶媒中で、溶媒を除去することにより樹脂組成物を得る方法等を挙げることができる。

【0036】

混練するために、例えば単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、フィーダルーダーなどの熔融混練機を用いることができる。混練り温度は、好ましくは200～400℃、更に好ましくは240～350℃である。また、混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしても数回に分けて添加しながら混練りしてもよい。

【0037】

本発明の樹脂組成物から、公知の成形手段、例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などを用いて成形品を作製することができる。成形品の形状は用途に応じて適宜選択できる。

【0038】

また、本発明の樹脂組成物から作製された成形品の表面に、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などからなるハードコート層を形成することができる。ハードコート層の形成手段としては、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法

などの公知の方法を挙げることができる。これによって、成形品の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性及び耐水性などを向上させることができる。

【0039】

本発明の樹脂組成物は、例えばピックアップレンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザビーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類、OHP フィルム等の光学フィルムなどの光学材料、フォトインタラプター、フォトカプラー、LED ランプ等の光半導体封止材、IC カードなどの IC メモリーの封止材；液晶表示装置用の位相差板、光拡散板、導光板、偏光板保護膜、集光シートなどとして使用できる。特にピックアップレンズやレーザビーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学ビデオディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；のような青色レーザを用いる装置に使用される成形体を形成するのに好適である。

【0040】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。尚、以下において「部」は質量基準である。

【0041】

実施例 1

窒素置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン 76.8 部とイソブレン 3.2 部を添加して混合攪拌し混合モノマーを調製した。

次に、窒素置換した電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン 320 部、混合モノマー 4 部及びジブチルエーテル 0.1 部を仕込み、50℃で攪拌しながら n -ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度 15%）0.454 部を添加して重合を開始し、重合させた。重合開始から 0.5 時間経過（この時点での重合転化率は約 96%であった）後、混合モノマー 76 部を 1 時間かけて連続的に添加した。混合モノマーの添加終了（この時点での重合転化率は約 95%であった）から 0.5 時間経過後、イソプロピルアルコール 0.1 部を添加して反応を停止させ、スチレン-イソブレンランダム共重合体が溶

解した重合反応溶液を得た。

【0042】

次いで、上記重合反応溶液 400 部に、安定化ニッケル水素化触媒 E22U（日揮化学工業社製；60%ニッケル担持シリカーアルミナ担体）3部を添加混合し混合液を得、それを電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。該オートクレーブに水素ガスを供給し、攪拌しながら、オートクレーブ内を 160℃、4.5 MPa を保つようにして 6 時間水素化反応を行った。水素化反応終了後、ラジオライト #800 を濾過床として備える加圧濾過器（石川島播磨重工社製、フンダフィルター）を使用して、圧力 0.25 MPa で加圧濾過して、脂環構造含有重合体を含む無色透明な溶液を得た。

得られた無色透明溶液（重合体固形分 100 部）に、ヒンダードアミン化合物として、分子量が 2000～2500 のポリ〔{6-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ} ヘキサメチレン {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}〕（クロロホルム 5 重量% 溶液の光路長 10 mm 石英セルによる 400 nm の光線透過率が 97.0%）0.1 部及びスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物（SEPS、スチレン/イソプレン重量比=30/70、メルトフローレート約 70 g/分（230℃、2.16 kgf））0.2 部を加えて溶解させた。

【0043】

この溶液を金属ファイバー製フィルター（孔径 0.5 μm、ニチダイ社製）にて濾過した。次いで濾液をゼータプラスフィルター 30S（孔径 0.5～1 μm、キュノ社製）で濾過し、更に、金属ファイバー製フィルター（孔径 0.2 μm、ニチダイ社製）で濾過して異物を除去した。

得られた濾液（重合体濃度=20%）を 250℃に加熱し、圧力 3 MPa で円筒型濃縮乾燥機（日立製作所製）に連続的に供給した。濃縮乾燥機内の圧力が 60 kPa、乾燥器内の重合体溶液の温度が 260℃になるように調節して濃縮した。次いで濃縮された溶液を 260℃を保ったまま、更に同型の濃縮乾燥機に圧力 1.5 MPa で供給した。二段目の濃縮乾燥機内の圧力は 1.5 kPa、重合

体の温度は270℃になるように調節して、溶媒を除去した。

溶媒が除去された重合体は、融解状態で濃縮乾燥機から連続的に導出され、クラス100のクリーンルーム内で押出成形し、水で冷やし、ペレタイザー（OSP-2、長田製作所製）でカッティングしてペレットを得た。

【0044】

このペレットをクロロベンゼンに溶解させ、ガスクロマトグラフ（日立製作所社製、G-3000：検出限界10ppm）により分析したところ、揮発成分含有量は150ppmであった。

また、ペレットをテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定して、標準ポリスチレンの分子量と対比して分子量を決定し、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）を求めた。 $M_w=85,000$ 、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）は1.18であった。更に、水素化率はほぼ100%（水素化されていない芳香族ビニル単量体単位と水素化された芳香族ビニル単量体単位との合計量に対する、水素化されていない芳香族ビニル単量体単位の量が0.01モル%以下、水素化されていない共役ジエン単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計に対する、水素化されていない共役ジエン単量体単位の量が0モル%）、ガラス転移温度（ T_g ）は125℃であった。

孔径0.2 μ mのフィルターで濾過精製したテトラリンに、このペレットを溶解させて1.5%溶液を得、光散乱式微粒子検出器（リオン社製、KS-58）を用いて、該溶液中の粒径0.5 μ m以上の異物個数を測定した。異物個数は 2.1×10^3 個/gであった。

【0045】

前記ペレットを用いて、射出成形機により、65mm×65mm×3mmの成形品100個を成形した。成形品100個の外観検査を行った。スプルー部に割れのある成形品個数は0個であった。

成形品をテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミエーションクロマトグラフィで標準ポリスチレン換算の分子量を求めた。重量平均分子量は84,000、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）は1.22であった。 Δ

(M_w/M_n) は0.04であった。

レーザダイオード (ネオアーク社製、「TC4030S-F405ASU」) を用いて $405 \pm 10 \text{ nm}$ 、 2500 mW/cm^2 の青色レーザ光を 60°C の部屋に載置した成形品に72時間照射した。照射後における成形品表面の形状を光学顕微鏡 (ORYMPUS社製、X60) を用いて観察し、アブレーション (成形品表面の浮き) の有無を確認した。

またレーザダイオード (ネオアーク社製、「TC4030S-F405ASU」) を用いて $405 \pm 10 \text{ nm}$ 、 200 mW/cm^2 の青色レーザ光を 60°C の部屋に載置した成形品に240時間照射した。レーザ照射後の成形品を、側面から強い光を照射して、目視にて観察した。

結果を表1に示す。

【0046】

実施例2

窒素置換したガラス製反応容器に、テトラシクロドデセンとエチレンの付加型重合体 (極限粘度 $[\eta]$ 0.54 dl/g 、 T_g 69°C 、テトラシクロドデセンとエチレンのモル比1:3) を100重量部とシクロヘキサン900重量部を入れ、 50°C に加温した。攪拌しながら塩化アルミニウム20重量部を添加し、そのまま反応温度 50°C で反応させた。24時間反応させた後、反応溶液を2000重量部のイソプロピルアルコールに攪拌しながら入れ、沈澱した変成体を採取し、1 torr 以下の減圧下で24時間乾燥して、無色の脂環構造含有重合体98重量部を得た。

得られた重合体100部に対して、ヒンダードアミン化合物として、分子量2000~2500のポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] (クロロホルム5重量%溶液の光路長10 mm石英セルによる400 nmの光線透過率が97.0%) 0.1部を二軸押出機に装入して、 230°C で熔融混練してペレットを得た。前記ペレットを用いて、射出成形機により、 $65 \text{ mm} \times 65 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の成形品を得、実施例1と同様

の評価を行った。結果を表1に示した。

【0047】

比較例1

ヒンダードアミン化合物として、分子量約2500のポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕(クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率が89.0%)0.1部を添加した他は実施例2と同様の方法でペレット及び成形品を得、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0048】

比較例2

ヒンダードアミン化合物として、分子量722の1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率が98.0%)0.1部を添加した他は実施例2と同様の方法でペレット及び成形品を得、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0049】

【表1】

(表 1)

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------------|------|------|------|------|
| アブレーション | 無し | 無し | あり | あり |
| 白濁検査 ^{注)} | A | A | B | C |

注)白濁検査指標

A:側面から強い光を照射して観察しても白濁は認められない。B:蛍光灯下で白濁がわずかに認められる。C:蛍光灯下で白濁がはっきりと認められる。

【0050】

表1に示すように、ヒンダードアミン化合物として、分子量2000～2500のポリ〔 {6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} 〕であっても、その光線透過率が97.0%のものを用いた場合（実施例1及び2）は、青色レーザー照射後の成形品表面のアブレーションがなく、白濁もない一方で、その光線透過率が89.0%のものを用いた場合（比較例1）はアブレーションが生じ、わずかに白濁の生じることもわかった。また、ヒンダードアミン化合物として、光線透過率が95%であっても、分子量722の1-〔2-〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ〕エチル〕-4-〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ〕2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンをを用いた場合（比較例2）はアブレーションがおこり、白濁も生じることがわかる。

【0051】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物を用いることによって、青色レーザーなどの短波長光線照射に対して、成形体表面がアブレーションを生じるがなく、また安定した透明性を維持できる透明成形体を得られる。そして、この透明成形体は、半導体封止、光半導体封止などの封止剤、光学レンズ、光ファイバー、光ディスクなど光学材料として、特に青色レーザーを使用する分野において好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 350 nm～530 nm の青色レーザーのような短波長光線照射に対して、成形体表面がアブレーションと白濁を生じず、青色レーザーなどの短波長光線照射に対して、安定した透明性を維持できる成形体を提供する。

【解決手段】 脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、ヒンダードアミン化合物が、(1) 5重量%のクロロホルム溶液の、10 mm 光路セルで測定した 400 nm の光線透過率が 90% 以上であり、かつ (2) 分子量が 1500 以上のものである樹脂組成物。

この樹脂組成物を成形して成る透明成形体。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-086295 |
| 受付番号 | 50300496003 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成15年 3月27日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 3月26日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 2 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社